

ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА, И ПАРАМЕТРЫ КВАДРУПОЛЬНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В Li_2HfO_3

Селезнев В.А.^{1*}, Медведева Н.И.², Бакланова Я.В.²

¹⁾ Уральский федеральный университет имени первого Президента России

Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия

²⁾ Институт химии твердого тела, г. Екатеринбург, Россия

*E-mail: antony@pm.convex.ru

Металлаты лития являются перспективными соединениями для использования в электрохимических и люминесцентных устройствах, а также в ядерных реакторах в качестве материалов размножителя (бридера). Наиболее интенсивно исследованы физико-химические свойства цирконата и титаната лития, а данные об электронной структуре гафната лития отсутствуют.

В данной работе нами проведено исследование кристаллической и электронной структуры, а также параметров квадрупольного взаимодействия в Li_2HfO_3 в рамках теории функционала электронной плотности *ab initio* методом VASP (Vienna *Ab-initio* Simulation Package). Расчеты выполнены для моноклинной кристаллической решетки (пространственная группа $C2/c$), элементарная ячейка включает 6 формульных единиц. Впервые получены данные об электронной структуре, химической связи в Li_2HfO_3 и изучена возможность образования антиузельных дефектов ($\text{Hf} \rightarrow \text{Li}$, $\text{Li} \rightarrow \text{Hf}$) для двух неэквивалентных позиций лития Li1 и Li2. Предсказаны значения запрещенной щели в Li_2HfO_3 , как идеального состава, так и при наличии антиузельных дефектов. Установлено, что запрещенная щель в идеальной структуре 4.40 эВ, замещение типа $\text{Hf} \rightarrow \text{Li1}$ приводит уменьшению щели до 3.47 эВ, а замещение $\text{Hf} \rightarrow \text{Li2}$ – к увеличению до 4.57 эВ.

Установлено, что образование антиузельного дефекта с замещением гафния в позиции Li2 является энергетически более выгодным. Рассчитана энергия образования антиузельных дефектов при различных их концентрациях, показано, что при концентрациях менее 6 %, энергия его образования составляет менее 0.1 эВ и появление таких дефектов возможно при повышенных температурах.

Рассчитаны тензоры градиента электрического поля и квадрупольные частоты на ядрах ^7Li для Li_2HfO_3 как бездефектного, так и содержащего антиузельные дефекты. Показано, что антиузельные дефекты приводят к уширению спектра ЯМР и увеличению интенсивности линий, отнесённых к ядрам Li1 и уменьшению интенсивности линий соответствующих ядрам Li2. Полученные результаты позволили объяснить экспериментальные ЯМР данные на ядрах лития.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 12-03-00377а).